生物质废弃电厂稻壳灰混凝土力学及耐久性能量演化研究

姜平伟[1,3]，方江华[3]，刘宜思[2,3]，时浩天[3]，周澳成[3]
（1.北京工业大学 城市建设学部，北京 100101； 2. 国家电网长丰县供电公司，安徽 合肥 2311 00；3.安徽理工大学 土木建筑学院，安徽 淮南 232001；）

摘 要：将生物质发电厂所产废弃稻壳灰代替部分水泥加入到混凝土中，制备出一种新型的电厂稻壳灰（Electric Power Plant-Rice Husk Ash,简称 E-RHA）混凝土（E-RHA-C），进行了 E-RHA-C 力学性能及经历 210d Na_2SO_4 侵蚀及 105 次干湿 Na_2SO_4 溶液循环耐久性能试验，结合其宏观力学和物理参数、微观形态对 E-RHA 增强混凝土力学强度、抗硫酸盐侵蚀能力进行机理分析，并利用能量转化方法对 E-RHA-C 耐久性进行损伤评价，得到相应的本构模型。结果表明：普通混凝土中掺入适量稻壳灰矿物掺合料，能够有效提高力学性能，但混凝土力学性能增加过程的稳定性逐渐降低。随着硫酸盐龄期增加，E-RHA-C 试件逐渐局部剥落、体积膨胀；力学性能、相对动弹性模量先提高后急剧下降，有效孔隙率先降低后提高，E-RHA-C 中骨料周围的界面区破坏程度远小于普通混凝土，体现出较好的耐侵蚀性。硫酸盐侵蚀 E-RHA-C 前期对试件力学性能的增强主要表现在总应变能、耗散能的提升，E-RHA-C 塑性及延性变形提高。而在第二阶段，E-RHA-C 逐渐体现出峰值应力和延性降低、脆性破坏明显现象。基于统计损伤理论和耗散能，建立了 E-RHA-C 的耐久性损伤本构模型。

关 键 词：电厂稻壳灰混凝土；硫酸盐侵蚀；力学性能；能量演化；损伤模型

引言：

随着生物质发电的兴起，具有较高燃烧热值、国内外年产量大的废弃稻壳（RHA），逐步成为电厂生物质发电的原料燃烧[1,2]。而稻壳中的 SiO_2 含量能达到 20%，适量燃烧温度、燃烧时间产生的稻壳灰中 SiO_2 含量更是高达 80%~85%，接近硅灰中 SiO_2 的含量[3-5]。探究将生物质废弃电厂稻壳灰代替部分水泥掺入到混凝土中，即缓解了处理废旧稻壳灰带来的环境压力，同时得到一种绿色、高强度及高耐久性能的新型电厂稻壳灰混凝土，具有很好地科研应用价值[6]。

目前，RHA 对水泥基材料性能的影响和机理已经得到了广泛的研究。在一定条件下产生的 RHA 含有大量的非定形二氧化硅[7,8]，能与水泥水化后的产物 $Ca(OH)_2$ 发生二次水化，生成水化硅酸钙(C-S-H)凝胶，该作用被称为“火山灰效应”[9,10]。其次 RHA 具有一定的细度，其粒径级配往往与水泥不同，能够优化混凝土的级配结构，改善混凝土的内部孔隙，该作用被称为“微集料作用”[11-13]。最后具有一定吸水性的 RHA 能改善混凝土拌合时的和易性，使得混凝土的粘聚效果提高，避免混凝土的振捣密实过程中发生离析或沁水现象。

同时研究表明，稻壳灰增强混凝土力学及耐久性能主要表现为两个方面，其一为材料本身火山灰活性问题，其二为材料掺量问题[14,15]。（1）RHA 的火山灰活性主要取决于硅含量、硅晶体形状、颗粒尺寸和灰颗粒比表面积等因素。这些因素与稻壳的预处理、燃烧设备、燃烧温度和时间密切相关[16,17]。RHA 的灰分含量随着燃烧温度和时间的增加而降低。在低温约 600℃下获得的 RHA 具有较大的比表面积和丰富的纳米和微孔隙。然而，当燃烧温度升高到 700℃时，RHA 的表面逐渐变得光滑，纳米尺寸中的非晶形二氧化硅颗粒不断减小。随着燃烧温度的升高，二氧化硅逐渐转变为稳定的结晶态，直到温度达到 800℃。这种行为严重降低了 RHA 的火山灰活性[18-21]。（2）Divya Chopra[22]等研究了将稻壳灰以 0%~20%之间的不同替代率代替水泥后，当混凝土中稻壳灰掺量为 15%时，自密实混凝土的抗压强度和抗拉强度都达到最大值，该掺量的混凝土养护周期为 7d，28d 和 56d 时的抗压强度分别提高了 25.0%、32.0%和 36.0%。Ru-shan Bie[23]等将 650℃条件下得到的稻壳灰作为矿物掺合料代替水泥加入到水泥砂浆试件中，发现可以提高水泥砂浆的抗压强度和抗折强度，其中稻壳灰替代水泥质量 10%的时候水泥砂浆强度最优。De Sensale G R[24]等研究了从 0%~30%不同掺量的稻壳灰混凝土的抗氯离子侵蚀能力，发现适量掺加稻壳灰可以提高混凝土的抗氯离子侵蚀能力，并在掺量 25%时达到最大。而 Festus A. Olutoge[25]将自然焚烧得到的稻壳灰以 0%、5%、7.5%、10%、12%、12.5%和 15%的 RHA 代替常规水泥配制 RHA 混凝土。试验结果表明，自然焚烧条件下产生的 RHA 取代传统水泥，会降低混凝土的抗压和分裂抗拉强度。但稻壳灰在加入混凝土时产生的 RHA-混凝土的性能适用于结构混凝土。

混凝土耐久性是评价混凝土使用性能的重要指标之一，新型建筑材料的开发除了考虑其力学性能，耐久性也是必须研究的性能之一。结合上述分析，生物质废弃稻壳灰主要通过促进水泥水化、改善基体界面、增强基体密实性等来增强混凝土力学性能。而硫酸盐溶液对混凝土的侵蚀，实际上是 SO_4^{2-} 与这些水化产物发生反应的过程[26-28]（主要生成具有膨胀性的产物：钙矾石（$3CaO·Al_2O_3·3CaSO_4·32H_2O$，简称 Aft）及石膏（$CaSO_4·2H_2O$）、具有侵蚀反应的产物：碳硫硅钙石（$CaCO_3·CaSiO_3·CaSO_4·15H_2O$，简称 TSA））。根据反应后对混凝土耐久性的影响方式，可以分为膨胀和胶结性丧失两种[29-31]。并且干湿硫酸盐循环侵蚀

下，生成一种膨胀性巨大的结晶十水硫酸钠($NaSO_4\cdot H_2O$)，又称为硝芒，硝芒完全吸水后体积能增大 3~4 倍，与侵泡过程中生成的钙矾石和石膏共同作用，在混凝土内部孔隙形成极大的膨胀压力，使得混凝土内部孔隙破坏，硫酸根离子进入混凝土内部的通道进一步加大[33,34]。

综上，对于不同燃烧温度及燃烧时间产生的稻壳灰取代一定质量水泥，制备水泥砂浆或者混凝土已经有了大量研究。而生物质发电厂燃烧稻壳发电的控制温度在 600℃~800℃之间。对于稻壳灰燃烧温度跨度大的生物质电厂稻壳灰混凝土，其研究内容偏少，耐久性评价更是缺乏。由此本文设计两个阶段试验段，首先将稻壳灰取代凝胶材料质量的 0%，3%，6%，9%，12%和 15%共 6 个配比，进行前期力学性能试验。第二阶段，将获取的最佳 E-RHA 掺量进行自然硫酸盐侵蚀及干湿硫酸盐侵蚀试验，利用能量转化方法对 E-RHA-C 耐久性进行损伤评价，并得到相应的本构模型，为推动生物质电厂稻壳灰混凝土发展、绿色、低碳的建筑材料的推广提供试验基础。

2 试验

2.1 试验材料

本试验选用湖北华电襄阳发电有限公司发电残余 E-RHA（图 a），RHA 颗粒的主要水化模式为：微颗粒的溶解反应和宏观颗粒的扩散反应。小尺寸颗粒对胶结体系的主要贡献是 RHA 的化学效应，而大尺寸颗粒的主要作用是 RHA 的内固化效应。从粒径分布区间来看（图 b），E-RHA 的粒径整体较小，10um 占比达 46.9%，含有部分小于 1um 的颗粒，这对粒径一般大于 1um 的水泥来说是很好的级配优化。

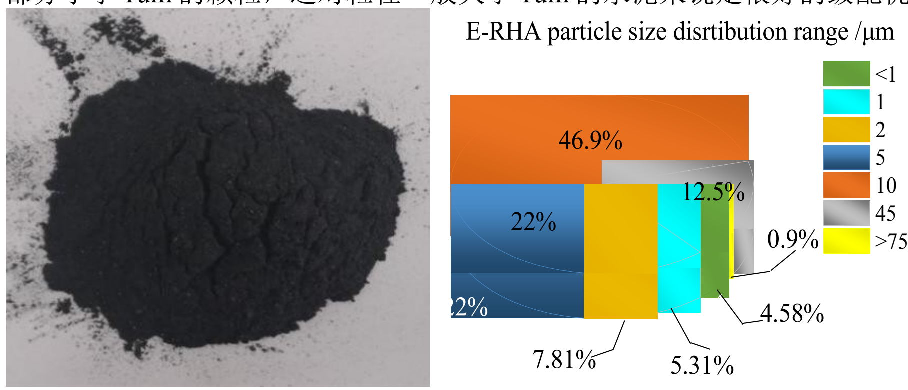


Fig.1 E-RHA sample 及粒径分布

对马弗炉控制温度（650℃）燃烧的低温稻壳灰、汽化炉中焚烧（600℃~850℃）的 E-RHA 以及自然燃烧（1000℃以上）的高温稻壳灰进行 XRD 分析，测试结果如图 2 所示。利用 FEI Quanta 250 FEG 型 SEM 电镜对 E-RHA 进行微观拍照，结果如图 3 所示。

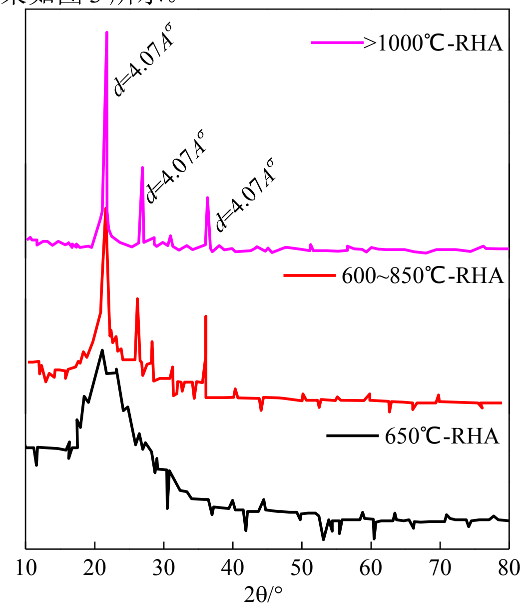


图 2 不同焚烧温度下稻壳灰的 XRD 图 3 E-RHA 微观电镜照片

从图 2 中可以看出，低温稻壳灰的 XRD 图谱只有 $d=4.07A^{\sigma}$一个特征峰，并以此为中心向两边弥散。这表示非晶态 SiO_2 在低温混凝土中占据多数，稻壳中的无定性 SiO_2 没有发生晶型转变。E-RHA 的图谱也

是一个以 d=4.07A^o 为中心的弥散衍射峰，但可以看到 d=3.56A^o 和 d=2.49A^o 两个微弱的特征峰。说明在汽化炉温度较低，燃烧时间较短的条件下，稻壳中有少量 SiO_2 转变为了晶格畸变石英和 β-石英，从而失去活性，但大多数 SiO_2 还保持着高活性的非晶态的晶型。而高温稻壳灰的 XRD 衍射图谱则能明显看到 β-石英以及晶格畸变石英的特征峰，图谱不再呈宽泛弥散状。这说明在自然焚烧的条件下，由于温度过高以及燃烧不充分等原因，稻壳中的 SiO_2 已经发生了大量的晶型转变，失去高活性的 SiO_2 进而不再具有火山灰效应。

从图 3 中可以看出，E-RHA 是形状不规则的颗粒，粒径大都在 50um 以下。除了一些因为焚烧而破碎的颗粒，大部分 E-RHA 颗粒都是多层多孔的蜂窝状结构。孔隙的尺寸在 1~10um 不等，这些孔隙的存在使得 E-RHA 具有巨大的比表面积，能够增大与水泥水化反应时的反应速率，也会增加胶凝材料的吸水量。

其他材料：水泥：采用 PO42.5 普通硅酸盐水泥。粗骨料：天然碎石，粒径为 5~20mm。细骨料（砂子）：天然河砂，细度模数为 2.65 的中砂。拌合水：标准自来水。

2.2 试验方法

本文试验分为两个阶段：第一阶段，将混凝土中 E-RHA 掺量设置为取代凝胶材料质量的 0%，3%，6%，9%，12%和 15%共 6 个配比，进行前期力学性能试验[35]，配合比如表 1 所示。第二阶段，将获取的最佳 E-RHA 掺量进行自然硫酸盐侵蚀及干湿硫酸盐侵蚀试验，对 E-RHA-C 耐久性能进行进一步评定。

2.2.1 第一阶段试验过程及结论

Table1 E-RHA concrete mix ratio

kg/m^{-3}

编号	水泥	E-RHA	砂子	石子	水
C	368	0	633	1202	210
R-3%	357	11	633	1202	210
R-6%	346	22	633	1202	210
R-9%	335	33	633	1202	210
R-12%	324	44	633	1202	210
R-15%	313	55	633	1202	210

每一种配合比各制作 6 块 100mm×100mm×100mm 的试件用于测试其抗压强度及劈裂抗拉强度。试块于 20℃恒温条件下放入饱和 $Ca(OH)_2$ 溶液中养护，并在 7d 和 28d 的时测试其力学性能。

Table 2 E-RHA concrete test results

编号	E-RHA 掺量(%)	抗压强度/MPa		劈裂抗拉强度/MPa	
		7d	28d	7d	28d
C	0	26.5	32.7	2.7	3.5
R-3%	3	27.3	34.5	2.9	3.9
R-6%	6	28.5	37.2	3.0	4.2
R-9%	9	27.0	42.7	2.8	4.6
R-12%	12	24.9	41.1	2.4	4.1
R-15%	15	21.0	35.7	1.8	3.3

图 4 E-RHA 7d/28d 抗压强度及其强度比

图 5 E-RHA7d/28d 劈裂抗拉强度及其强度比

（1）抗压强度及强度比

从试验结果可以看出，当 E-RHA 掺量为 3%和 6%时，E-RHA-C/7d 抗压强度与 OC 相比分别提高了 3.0%和 7.6%；掺量为 9%时，增幅为 1.9%，与掺量为 6%时相比下降了 5.3%；而当 E-RHA 掺量为 12%和 15%时，E-RHA-C 的 7d 抗压强度都要低于 OC，分别降低了-6.04%和-20.75%。对于 28d 抗压强度，当 E-RHA 掺量为 3%、6%和 9%时，E-RHA-C28d 抗压强度与 OC 相比提高了 5.5%、13.8%和 30.6%；而掺量增至 12%和 15%时，相较于 9%掺量下 E-RHA-C/28d 抗压强度分别降低了 3.8%和 20.8%，但是仍高于 OC 的 28d 抗压强度。

从变化趋势上看，随着 E-RHA 的掺量增加，E-RHA-C7d/28d 抗压强度均呈先增后减的趋势。在 E-RHA 掺量分别低于 6%、9%时，7d、28d 抗压强度呈上升趋势，E-RHA-C7d、28d 抗压强度达到峰值。E-RHA-C7d 与 28d 抗压强度比发现，对于 E-RHA-C/7d 抗压强度，当 E-RHA 掺量大于 9%，E-RHA-C 的 7d 抗压强度要低于 OC；而对于 28d 抗压强度，所有试验组（E-RHA 掺量 3%~15%）28d 抗压强度均高于 OC。这说明 E-RHA 的掺量大于 9%时，E-RHA 对混凝土的早期强度会有降低作用。随着 E-RHA 掺量的增加，抗压强度比值不断下降，说明 E-RHA 的掺入对混凝土抗压强度的增强过程稳定性具有负面作用，E-RHA 的掺量越高，混凝土抗压强度增加过程的稳定性越差。

（2）劈裂抗拉强度及强度比

从试验结果可以看出，随 E-RHA 掺量增加，E-RHA-C7d/28d 劈裂抗拉强度变化趋势与其 7d/28d 抗压强度基本一致。随其掺量增加，E-RHA-C7d/28d 劈裂抗拉强度均呈先增后减的趋势，并也均在 6%、9%掺量下，E-RHA-C7d/28d 劈裂抗拉强度达到峰值应力增幅最大分别为 11.11%、31.43%。将 E-RHA-C7d 与 28d 劈裂抗拉强度对比发现，随着 E-RHA 掺量的增加，7d 劈裂抗拉强度占 28d 抗拉强度的比值不断下降，说明了 E-RHA 的掺入对混凝土劈裂抗拉强度的增强过程稳定性具有负面作用，E-RHA 的掺量越高，混凝土劈裂抗拉强度增加过程的稳定性越差。并且 E-RHA 的掺量大于 12%时，负面效应更加明显。

（3）E-RHA-C 试件破坏形态分析

如图 5、6 所示为 C 组（OC）和 R-9%组（E-RHA 掺量为 9%的 E-RHA-C）试件养护 28d 时抗压强度及劈裂抗拉强度破坏形态的照片。

（a）OC （b）E-RHA-C （c）OC （d）E-RHA-C

图 5 抗压破坏形态 图 6 劈裂抗拉破坏形态

从图 5、6 中可以看出，OC 在受压破坏时（a），边角的破碎程度较大，破坏形态较为严重，试件表面出现较多的贯穿裂缝。在劈裂受拉破坏时（c），从中间部位完全裂开，呈贯穿状破坏，试验中发出响亮的碎裂声；E-RHA 掺量为 9%的混凝土的受压破坏时（b），试件边角基本完整，试件表面贯穿裂缝较少。在劈裂受拉破坏时（d），虽然也在表面产生了贯穿裂缝，但并未延伸至整个断裂面。这表明 E-RHA 的掺入明显改善混凝土的破坏形态，使得混凝土在受压破坏时能较好的阻止裂缝发展，一定程度上提高受压破坏时的结构完整性。并且优化了混凝土受到集中荷载时的应力分布，使得混凝土受拉时的裂缝发展受到限制。

2.2.2 第二阶段试验方法

前文所述，确定了 E-RHA-C 掺量为 9%时，混凝土具有最佳的力学性能，为研究 E-RHA 的掺加对混凝土抗硫酸盐侵蚀能力的影响，由此选用该掺量下的 E-RHA-C，用自然侵蚀和干湿循环侵蚀两种方式对其进行周期性试验[36]，测试试件的抗压强度、劈裂抗拉强度、有效孔隙率、相对动弹性模量，并以 OC 作为对照，探究不同条件下硫酸盐侵蚀对 E-RHA-C 耐久性的影响。

（1）自然侵蚀方案

本试验采用硫酸钠溶液浓度为 5%。由于侵蚀过程中硫酸根离子会与混凝土内水化硅酸钙反应导致溶液中硫酸根离子降低，为保证试验严谨性，每 30d 更换一次硫酸盐溶液。由于自然侵蚀试验周期较长，跨越夏秋冬三季，为保证溶液温度不随季节变化波动，在秋冬季用恒温水浴棒对溶液池进行加热，保证水温始终在 25±2℃.

将养护 28 天的混凝土试件置入硫酸钠溶液中，溶液高出试件顶面 2cm 以上，试件间间隔 2cm 以上，保证试件完全侵泡于溶液中。侵蚀周期设计为 30d、60d、90d、120d、150d、180d、210d 时测试试件的抗压强度、劈裂抗拉强度、有效孔隙率、相对动弹性模量。

（2） 干湿循环试验方案

溶剂选用与侵泡方式与自然侵蚀试验相同，区别在于侵蚀方式的不同。干湿循环侵蚀方案为：将试件至于硫酸盐溶液中侵泡 40h，表面擦拭干净后放入烘干箱中，设定温度为 60℃烘干 6h，再取出置于室温环境下自然冷却 2h。此三步骤为一个周期，共计 48h。侵蚀周期设计为 15 次、30 次、45 次、60 次、75 次、90 次、105 次，测试不同循环次数后试件的抗压强度、劈裂抗拉强度、有效孔隙率以及相对动弹性模量。

（3）有效孔隙率

每隔 30d 将同一批试件从硫酸盐溶液中取出，将表面轻轻擦拭干净后，对其质量进行测量，得到的记为饱和质量。然后将测量饱和质量后的试件放入烘干箱中，设定温度为 60℃进行烘干，并每隔 4h 对试件质量进行一次测量，直到试件质量不在变化，记录此时试件的质量，即为干燥质量。计算公式按照式（1）：

（1）

式中：w 表示有效孔隙率；m_s 表示试件饱和质量（kg）m_d 表示试件干燥质量（kg）

（4）相对动弹性模量

利用超声波波速仪测定超声波在混凝土中的传播速度，计算方法按式（2）计算：

（2）

式中：E_{rd} -相对动弹性模量；

E_{dt}，v_t，T_T -不同侵蚀龄期的试件动弹性模量，试件超声波声速和试件超声波声时；

E_{d0}，v_0，T_0 -标准养护 28d 的试件动弹性模量，试件超声波声速和试件超声波声时。

（5）劣化程度评价指标

本文选用抗压强度腐蚀系数 K_f 和劈裂抗拉强度腐蚀系数 K_t 作为混凝土劣化评价指标，计算方法如式(3)、(4)所示。

(3)

(4)

式中：K_f，K_t 分别表示抗压强度腐蚀系数和劈裂抗拉强度腐蚀系数；

f_{cn}，f_{tn} 分别表示侵蚀龄期为 N 天的混凝土试件的抗压强度和侵蚀龄期为 N 天的混凝土试件的劈裂抗拉强度；

f_{c0}，f_{t0} 分别表示侵蚀龄期为 0 天的混凝土试件的抗压强度和侵蚀龄期为 0 天的混凝土试件的劈裂抗拉强度。

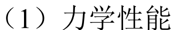
3 耐久性能试验结果

3.1 自然侵蚀试验结果

将 E-RHA-C 和 OC 按照设计的自然侵蚀试验方案进行处理，测量其抗压强度值并计算对应的抗压强度腐蚀系数，所得结果表 3 所示。

表 3 不同侵蚀龄期的混凝土力学及物理性能试验结果

侵蚀龄期/d	抗压强度/MPa		抗压强度腐蚀系数/%		劈裂抗拉强度/MPa		劈裂抗拉强度腐蚀系数/%		有效孔隙率/%		相对动弹性模量/%	
	OC	E-RHA-C	OC	E-RHA-C	OC	E-RHA-C	OC	E-RHA-C	OC	E-RHA-C	OC	E-RHA-C
0	33.1	42.3	100	100	2.2	3.2	100	100	28.3	22.9	100	100
30	34.3	43.1	103.62	101.89	2.33	3.28	105.91	102.5	26.6	21.5	104.21	103.73
60	35.8	44.3	108.15	104.72	2.38	3.39	108.18	105.93	24.1	20.1	114.74	107.45
90	38.2	45.5	115.4	107.56	2.31	3.46	105.00	108.12	21.7	19	106.48	111.79
120	37.8	46.1	114.19	108.98	2.14	3.50	97.27	109.37	21.9	18.7	96.98	108.31
150	34.3	45.1	103.62	106.61	2.03	3.42	92.27	106.87	23.3	19.6	83.76	102.63
180	30.8	43.5	93.05	102.83	1.91	3.21	86.81	100.31	26.1	20.8	75.12	94.27
210	28.7	40.2	86.7	95.03	1.75	3.07	79.55	95.93	28.9	23.2	66.85	84.43


（1）力学性能

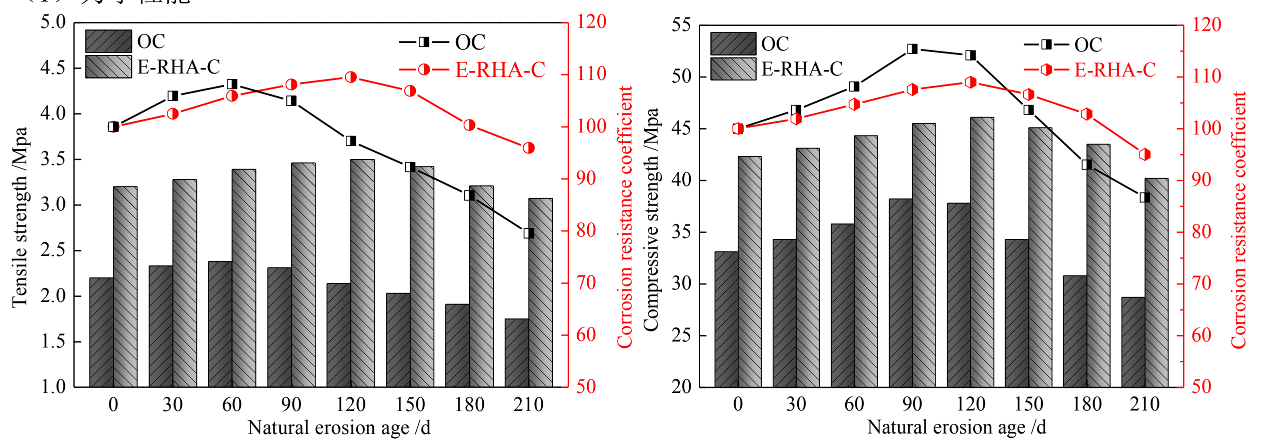


图 7 自然侵蚀下混凝土抗压强度及其腐蚀系数　　图 8 自然侵蚀下混凝土劈裂抗拉强度及其腐蚀系数

结合表 3 中数据及图 7、8 可以看出，随着侵蚀周期的增长，OC 与 E-RHA-C 的抗压强度及其腐蚀系数、劈裂抗拉强度及其腐蚀系数在变化趋势上均呈现出先增后减的趋势，但具体的变化过程存在差异。

对于抗压强度，OC 与 E-RHA-C 分别在侵蚀周期为 90d、120d 时达到峰值，峰值抗压强度分别为 38.2MPa、46.1MPa，此时对应的腐蚀系数分别为 115.4、108.98，与未侵蚀的 OC 和 E-RHA-C 相比腐蚀系数分别提高了 15.4%、8.98%；而当 OC 与 E-RHA-C 分别在侵蚀周期 180d、210d 时，下降至低于未侵蚀混凝土，此时抗压强度分别为 30.8MPa、40.2MPa，腐蚀系数分别为 93.05、95.03，与未侵蚀的混凝土相比分别下降了 6.94%、4.96%。对比自然侵蚀环境下 OC 与 E-RHA-C 抗压强度和腐蚀系数的变化过程可以发现：OC 的峰值出现时间要早于 E-RHA-C 的峰值出现时间 30d；OC 的峰值增幅为 15.4%，大于 E-RHA-C 峰值增幅 8.98%，OC 侵蚀周期 210d 时的抗压强度为 28.7，与未侵蚀的 OC 相比下降了 13.3%，大于 E-RHA-C

同等条件下的4.97%。这些数据说明在侵蚀过程中，OC在腐蚀系数增长阶段，其增长速率大于E-RHA-C的增长速率，在腐蚀系数下降阶段，OC的下降速率大于E-RHA-C的下降速率。

对于劈裂抗拉强度，OC与E-RHA-C分别在侵蚀周期为60d、120d时达到峰值，峰值劈裂抗拉强度分别为2.38MPa、3.55MPa，此时对应的腐蚀系数分别为108.18、109.37，与未侵蚀的OC和E-RHA-C相比腐蚀系数分别提高了8.18%、9.53%；而当OC与E-RHA-C分别在侵蚀周期120d、210d时，下降至低于未侵蚀混凝土，此时劈裂抗拉强度分别为3.14MPa、3.07MPa，腐蚀系数分别为97.27%、95.93%，与未侵蚀的混凝土相比分别下降了2.73%、4.07%。对比自然侵蚀环境下OC与E-RHA-C劈裂抗拉强度和腐蚀系数的变化过程可以发现：OC的峰值出现时间要早于E-RHA-C的峰值出现时间60d；OC与E-RHA-C的峰值增幅分别为8.18%、9.37%，OC侵蚀周期210d时的劈裂抗拉强度为1.75，与未侵蚀的OC相比下降了13.3%，大于E-RHA-C同等条件下的4.97%。在侵蚀过程中，OC在腐蚀系数增长阶段，其增长速率略小于E-RHA-C的增长速率，在腐蚀系数下降阶段，OC的下降速率大于E-RHA-C的下降速率。

（2）自然侵蚀混凝土外观损伤分析

经历了210d的硫酸盐自然侵蚀，OC和E-RHA-C表观有着不同程度的破坏，如图9及图10所示。



图9 OC受硫酸盐自然侵蚀的试件表观变化

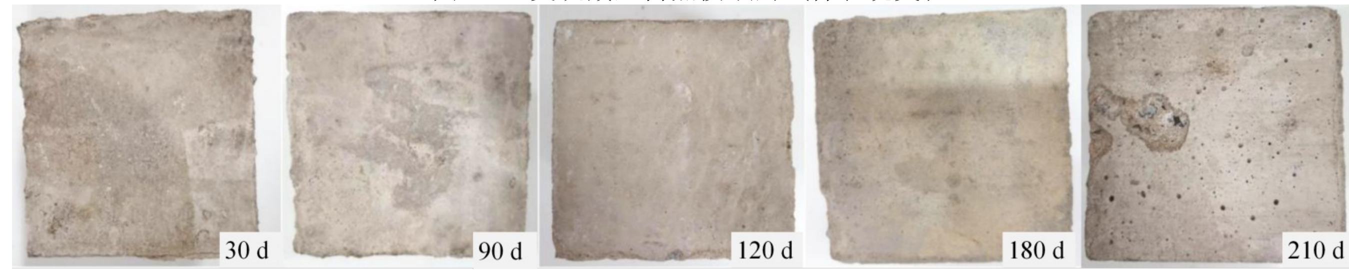


图10 E-RHA-C受硫酸盐自然侵蚀的试件表观变化

基于图9和图10可看出，在侵蚀初始阶段，OC和E-RHA-C孔洞的密度均有所减小，但E-RHA的密度较OC更小，这表明E-RHA掺入有利于混凝土内部结构的密实，但伴随着侵蚀的进行，试件孔洞增大且较为密集，这说明侵蚀会导致混凝土内部孔隙数量增多，不利于混凝土内部结构的密实性；在侵蚀龄期达到180d时，试件孔洞明显增多且相较于侵蚀前期更大，同时可以看出试件表面呈“泛白”现象，这是由于混凝土中的水化产物与侵蚀介质中的硫酸根离子发生反应生成侵蚀性物质导致的；经过210d的硫酸盐侵蚀，试件开始出现孔隙且有着局部的剥落，截面孔隙较少且没有出现大规模的局部剥落现象，这表明试件内部开始出现较大的损伤。

3.2 干湿循环侵蚀试验结果与分析

将E-RHA-C和OC按照设计的干湿循环侵蚀试验方案进行处理，测量其抗压强度值并计算对应的抗压强度腐蚀系数，所得结果表4所示。

表4 不同干湿循环次数的混凝土力学及物理性能试验结果

干湿循环次数/次	抗压强度/MPa		腐蚀系数/%		劈裂抗拉强度/MPa		劈裂抗拉腐蚀系数/%		有效孔隙率/%		相对动弹性模量/%	
	OC	E-RHA-C	OC	E-RHA-C	OC	E-RHA-C	OC	E-RHA-C	OC	E-RHA-C	OC	E-RHA-C
0	33.1	42.3	100	100	2.2	3.2	100	100	28.3	22.9	100	100
15	35.5	44.3	107.31	104.81	2.29	3.26	104.09	101.87	24.1	21.1	105.41	104.72
30	36.9	44.8	111.57	106.12	2.35	3.38	106.81	105.62	24.5	19.8	115.37	107.45
45	34.4	46.2	104.0	109.35	2.26	3.45	102.72	107.81	25.7	20.2	107.5	112.38

			7								5	
60	32.9	43.6	99.45	103.08	2.12	3.41	96.36	106.56	27.9	21.9	98.23	108.85
75	31.0	42.1	93.71	99.63	1.99	3.33	90.45	104.06	29.3	23.1	83.49	104.12
90	29.0	40.3	87.63	95.38	1.87	3.23	85	100.93	31.6	24.4	74.90	95.53
105	26.8	38.2	81.17	90.51	1.67	3.06	75.90	95.62	34.2	25.9	65.92	82.47

（1）力学性能

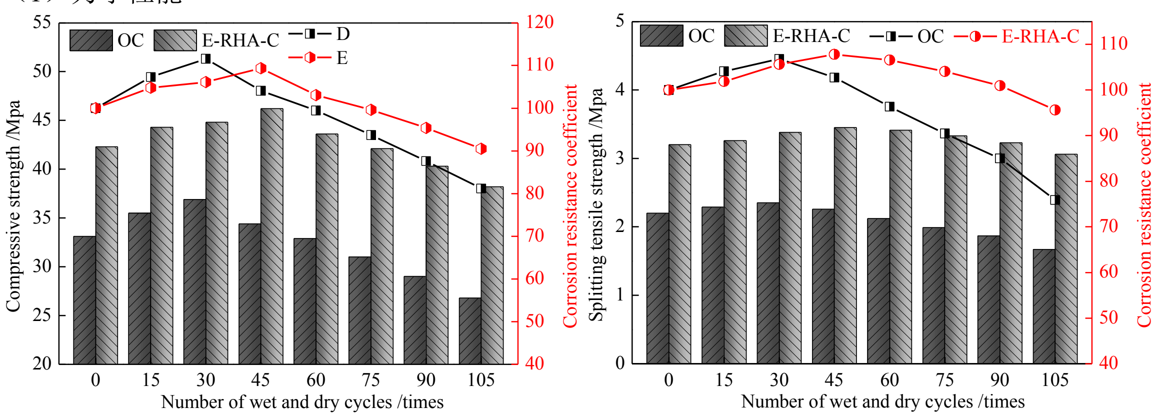


图 11 自然侵蚀下混凝土抗压强度及其腐蚀系数　图 12 自然侵蚀下混凝土劈裂抗拉强度及其腐蚀系数

结合表 4 中数据及图 11、12 中的曲线可以看出，随着干湿循环次数的增长，OC 与 E-RHA-C 的抗压强度及其腐蚀系数、劈裂抗拉强度及其腐蚀系数在变化趋势上也均呈先增后减的趋势，变化曲线与自然侵蚀表现规律一致，主要表现为。

对于抗压强度，OC 与 E-RHA-C 分别在循环次数为 30 次、45 次时达到峰值，峰值抗压强度分别为 36.9MPa、46.2MPa，与未侵蚀的 OC 和 E-RHA-C 相比腐蚀系数分别提高了 11.57%、9.35%；而当 OC 与 E-RHA-C 分别在干湿循环 60 次、75 次时，下降至低于未侵蚀混凝土，此时抗压强度分别为 32.9MPa、42.1MPa，腐蚀系数分别为 99.45%、99.63%。而干湿硫酸盐循环 105 次后，OC 与 E-RHA-C 抗压强度腐蚀系数分别为 81.17%、90.51%。所以干湿循环下 OC 与 E-RHA-C 抗压强度和腐蚀系数与受硫酸盐自然侵蚀的变化过程一致：在侵蚀过程中，OC 在腐蚀系数增长阶段，其增长速率大于 E-RHA-C 的增长速率，在腐蚀系数下降阶段，OC 的下降速率大于 E-RHA-C 的下降速率。

对于劈裂抗拉强度，OC 与 E-RHA-C 分别在循环次数为 30 次、45 次时达到峰值，峰值劈裂抗拉强度分别为 2.35MPa、3.45MPa，与未侵蚀的 OC 和 E-RHA-C 相比腐蚀系数分别提高了 6.81%、7.81%；而当 OC 与 E-RHA-C 分别在干湿循环 60 次、105 次时，下降至低于未侵蚀混凝土，此时劈裂抗拉强度分别为 2.12MPa、3.06MPa，腐蚀系数分别为 99.45%、95.62%。而干湿硫酸盐循环 105 次后，OC 与 E-RHA-C 抗压强度腐蚀系数分别为 96.36%、90.51%。

（2）干湿硫酸盐侵蚀下混凝土外观损伤分析

经历了 105 次的干湿循环硫酸盐侵蚀，OC 和 E-RHA-C 表观侵蚀情况，如图 13 及图 14 所示。

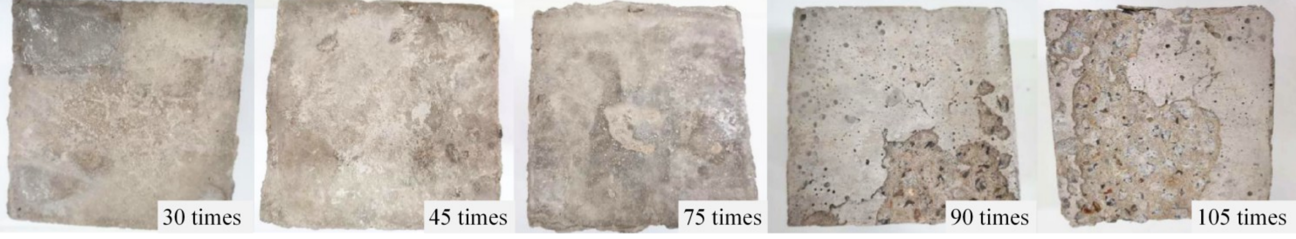


图 13 OC 受干湿循环硫酸盐侵蚀的试件表观变化



图 14 E-RHA-C 受干湿循环硫酸盐侵蚀的试件表观变化

综合图 13 和图 14 中试件表观变化可以看出，在经历 210d 总共 105 次干湿循环侵蚀的过程中，OC 和

E-RHA-C 外表面都覆盖着白色的硫酸盐结晶，在干湿循环前期，试件表观变化不大，侵蚀不严重，在经历 75 次干湿循环之后，OC 的试件完整性遭到破坏，试件开始出现局部的剥落，砂浆出现小范围脱落，试件表面开始出现一些麻点，E-RHA-C 出现上述情况稍晚一点，在 90 次干湿循环左右出现，但试件的表观损伤大致相同，通过与前文中对自然侵蚀环境中的试件表观分析可知，干湿循环能够加速硫酸盐侵蚀混凝土的速率，同时在后期试件的表观破坏更为严重。

3.3 OC 和 E-RHA-C 劣化参数试验结果与分析

测试不同侵蚀周期及干湿循环次数下的 OC 和 E-RHA-C 的有效孔隙率和相对动弹性模量，根据表 3、4 试验结果绘制如图 15、16 所示。

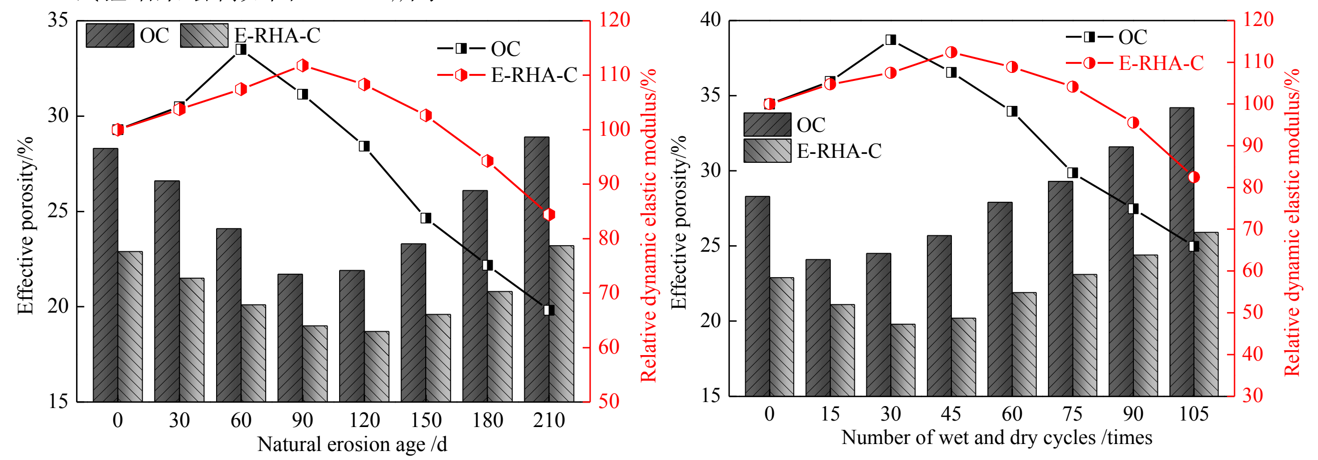
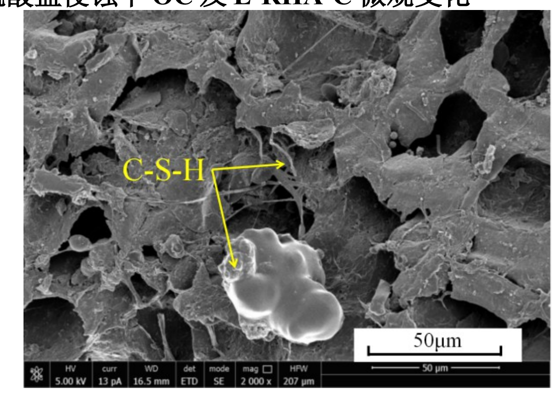


图 15 自然侵蚀下混凝土有效孔隙率及动弹性模量　图 16 干湿循环下混凝土有效孔隙率及动弹性模量

对比自然侵蚀与干湿循环侵蚀环境下 OC 与 E-RHA-C 有效孔隙率的变化可以发现，两种混凝土的有效孔隙率随侵蚀周期增长的变化规律相似，都呈先减后增的趋势[37-38]。自然侵蚀下：OC 下降过程的极小值出现于 90d，早于 E-RHA-C 的 120d，干湿循环下：OC、E-RHA-C 下降过程的极小值分别出现于干湿循环 15、30 次。而 OC 和 E-RHA-C 的动弹性模量则随侵蚀龄期的增长呈先增后减的变化规律，其峰值分别出现在自然侵蚀 60d 和 90d、干湿循环侵蚀下的 30 次和 45 次，并且从图中折线也可以明显看出，OC 增幅与降幅均高于 E-RHA-C，也从侧面体现出 E-RHA-C 具有稳定的抗侵蚀性及耐久性。

4. SEM 微观形貌分析

4.1 自然硫酸盐侵蚀下 OC 及 E-RHA-C 微观变化



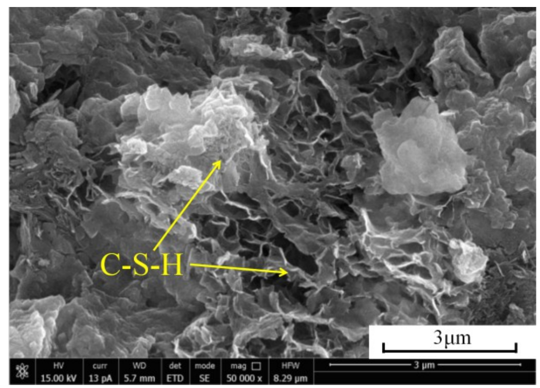


图 17 未受侵蚀的 OC 与 E-RHA 混凝土内部

从图 17 中的两种混凝土内部 SEM 照片可以看到，两种混凝土的内部都能明显观察到絮状和纤维状的 C-S-H 凝胶，胶结于混凝土的孔隙之间。区别在于 E-RHA 混凝土中的 C-S-H 尺寸较小，能够更好的增加混凝土的密实度，并且 E-RHA 混凝土含有更大量的 C-S-H 凝胶，这为混凝土内部的 $Ca(OH)_2$ 晶体等水化产物提供了足够的胶结作用，提高了混凝土的力学强度[39,40]。此外，在未侵蚀的两种混凝土中都未观察到钙矾石晶体活石膏晶体，这证明了在未经硫酸盐侵蚀的混凝土内部，膨胀性水化产物的含量是极低的。

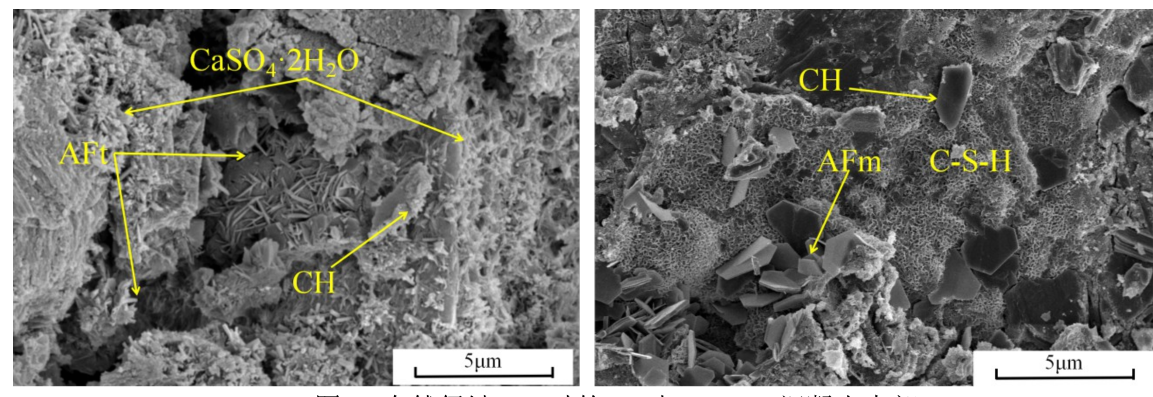


图 18 自然侵蚀 90d 时的 OC 与 E-RHA 混凝土内部

从图 18 中可以看出，此时两种混凝土处于硫酸盐溶液侵蚀的前期。从微观图片中可以看到，硫酸根离子进入混凝土内部之后，与混凝土内部的部分 C-S-H 凝胶和 $Ca(OH)_2$ 发生反应，生成膨胀性产物钙矾石（AFt）和石膏（$CaSO_4·2H_2O$）。钙矾石是由六角柱状或针状晶体发展而成的大范围晶析晶体[41,42]，而 $Ca(OH)_2$ 则一般呈片状或薄板状。这两种膨胀性产物填补在混凝土的初始孔隙和裂缝之间，使得水泥浆体中能看到明显的平行面，虽然其膨胀性会带来一定的膨胀力，但小于混凝土自身的抗拉强度,因此并不会发生膨胀破坏。相反，两种晶体，尤其是柱状的钙矾石晶体，会对混凝土的孔隙起到一定的填充作用，提高混凝土密实度，参与组成了混凝土的骨架部分。这也解释了在测试宏观力学性能时，两种混凝土力学强度为何能够在侵蚀前期明显提高。

对比两种混凝土侵蚀前期区别：普通混凝土中，紧密纤维集合状的石膏晶体数量较多，对混凝土孔隙的填充作用以及结果的稳定性贡献有限；而 E-RHA-C 中能明显观察到大范围的由于石膏的含量的不足的时候，产生的极硬的单硫型水化硫铝酸钙 AFm 钙矾石晶体，对混凝土孔隙的填充效果好，混凝土的密实度进一步提高，使得 E-RHA-C 抗硫酸侵蚀性能明显高于普通混凝土[43]。

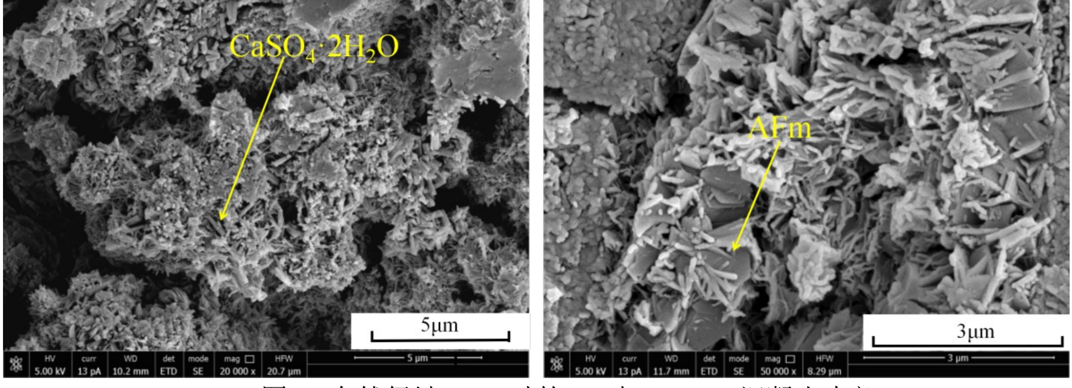


图 19 自然侵蚀 180d 时的 OC 与 E-RHA 混凝土内部

图 19 中可以看出，自然侵蚀进行到中期，硫酸盐的侵蚀反应已经进行的较为彻底。数量庞大的钙矾石晶体在孔隙和裂缝处发展，且数根钙矾石晶体会簇结成疏松的多孔结构[44]。这种多孔结构很容易因为吸水而发生膨胀，在混凝土内部产生超过混凝土抗拉强度的内应力，造成混凝土的膨胀破坏。这也解释了在硫酸盐溶液侵蚀中期，混凝土宏观力学性能开始下降的原因。

对比两种混凝土 180d 微观照片：OC 中，针状钙矾石

结成的多孔状晶体占据很大部分，中间夹杂着薄板状的石膏晶体；而 E-RHA 混凝土中的钙矾石晶体多为大尺寸的柱状，以及在柱状基础上发展出的条状晶体，这种结构的钙矾石吸水后的膨胀性远小于前者，带来的破坏程度也较小，并且中间夹杂着一定量硬度较高的 AFm 晶体。这从微观角度反映了两种混凝土在宏观力学规律上的不同，即为何 E-RHA 混凝土的第一阶段周期长度要长于普通混凝土。

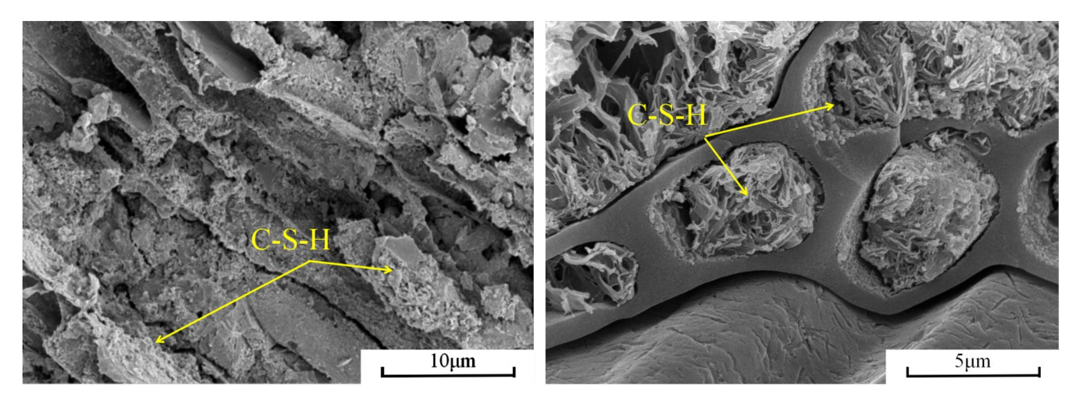


图 20 自然侵蚀 210d 的普通混凝土与 E-RHA 混凝土内部

图 20 可以明显看到，在侵蚀试验进行到后期，混凝土的内部结构已经遭到了严重破坏。混凝土力学强度的基础—C-S-H 凝胶被严重消耗，失去 C-S-H 凝胶胶结力的固定作用，加上在侵蚀过程中膨胀破坏导致混凝土的整体性下降。并且原本通过 C-S-H 胶结的水泥硬化浆体已经成区域的剥离、分解，两种混凝土中都能看到贯穿的裂隙，孔隙增多、整体性减弱。通过对比可以看出，普通混凝土基本呈泥沙状破坏形态，根据宏观力学试验的结果，此时混凝土已经达到损伤界限，力学强度严重丧失。而 E-RHA 混凝土虽然保持了一定程度的结构构造，但是水泥浆体存在大量的裂缝，且存在大量的硬化浆体剥离现象，并且 E-RHA-C 中仍然还存在一定量的未完全侵蚀的 C-S-H 附着于裂缝表面，这是由于 E-RHA 混凝土自身的高密实度以及较高的 C-S-H 含量延缓了硫酸根离子进入混凝土内部的速率。与宏观力学试验得到的结果相一致，即在硫酸盐溶液侵蚀后期，E-RHA 混凝土的力学性能依然高于普通混凝土。

4.2 干湿硫酸盐侵蚀下 OC 及 E-RHA-C 微观变化

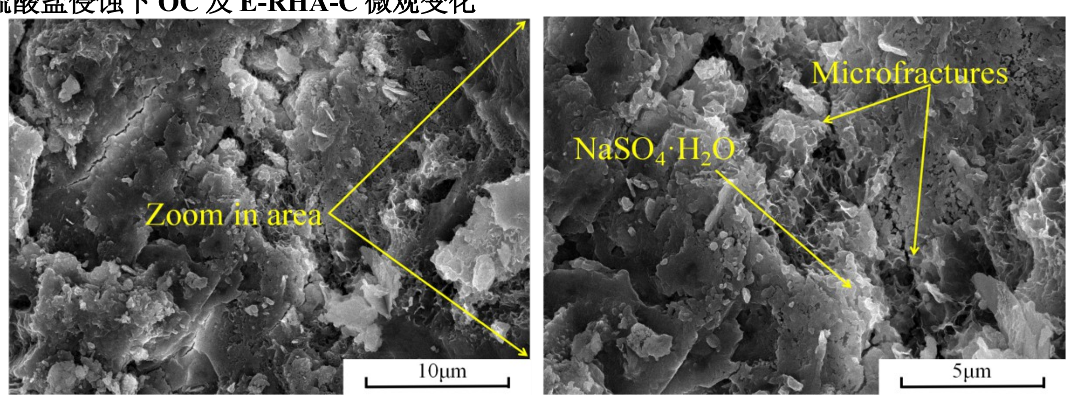


图 21 干湿硫酸盐循环 45 次 E-RHA-C 内部

同自然侵蚀类似，膨胀性的钙矾石和石膏填充了混凝土内部的孔隙。与自然侵蚀同周期的微观照片相比，干湿循环 90d 时的孔隙率更低。这是由于干湿循环加速了硫酸盐侵蚀的速率。此外，在干循环的过程中，随着混凝土内部水分的蒸发，孔隙中的 $NaSO_4$迅速析出，与水分子结合生成十水硫酸钠，即芒硝（$NaSO_4 \cdot H_2O$）。十水硫酸钠的体积相比原来增大了 3-4 倍，极大地增大了孔隙内的结晶压力，从微观图片可以看出，已经有白色的十水硫酸钠从混凝土的孔隙中析出，并且微观图片中能够看到膨胀引起的裂缝。说明早在干湿循环 45 次的前期阶段，E-RHA-C 已经发生了膨胀破坏。

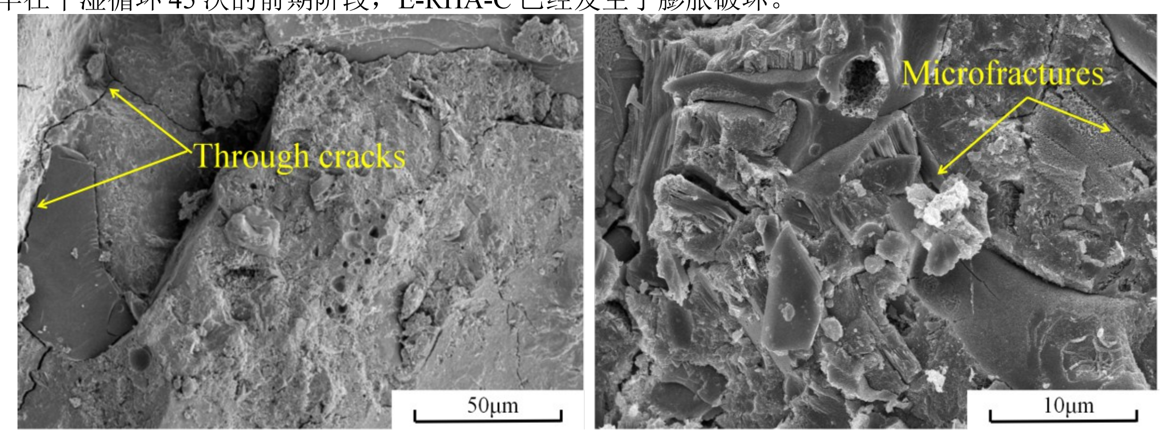


图 22 干湿硫酸盐循环 90 次 E-RHA-C 内部

以上现象论证了干湿循环过程中硫酸盐侵蚀的物理影响，以及干湿循环条件下硫酸根的侵蚀速率为何大于自然侵蚀。从图 22 微观电镜照片中骨料周围的情况看，干湿循环对普通混凝土骨料周围界面区的侵蚀破坏十分严重，膨胀产物使得混凝土基体产生贯通裂缝，水泥浆体与骨料的胶结作用下降明显；而在 E-RHA 混凝土的图片中能够发现，虽然骨料周围的界面区产生的一些裂缝，但是尚未发展成膨胀性产物，水泥浆体对骨料的胶结作用下降不明显。据此可以验证，结合图 21，硫酸盐侵蚀破坏两种混凝土机制，均因为骨料界面区的侵蚀破坏而降低了力学强度，E-RHA 混凝土中骨料周围的界面区受到干湿循环侵蚀破坏的程度远小于普通混凝土。

5 能量分析及基于能量耗散本构研究

5.1 能量分析

考虑一个单位体积的混凝土体单元在外力作用下产生变形，假设该物理过程没有与外界进行热交换，即封闭系统，外力功所产生的总输入能为 U，由热力学第一定律[45]，可知：

（5）

式中：U_d 为单元耗散能，U_e 为单元可释放弹性应变能。

单元耗散能 U_d 为用于形成单元内部损伤和塑性变形，其变化满足热力学第二定律，即内部状态改变符合熵增加趋势，如图 23 所示混凝土体单元应力－应变曲线，面积 U_{id} 表示单元发生损伤和塑性形变时所消耗的能量，阴影面积 U_{ie} 表示单元中储存的可释放应变能，该部分能量为岩体单元卸载后释放的弹性应变能。E_i 为卸载弹性模量。从热力学观点来看，能量耗散是单向和不可逆的；而能量释放则是双向的，只要满足一定条件都是可逆的。结合文献研究，主应力空间中喷射混凝土体各部分能量可表示为：

（6）

（7）

上式中：E 为卸载弹性模量，本文取为初始弹性模量，并且一维 SHPB 冲击试验下，σ_2、σ_3 均为 0。所以本次冲击试验 LAFS 输入能密度 U、弹性应变能密度 U_e 及耗散能密度 U_d 分别为：

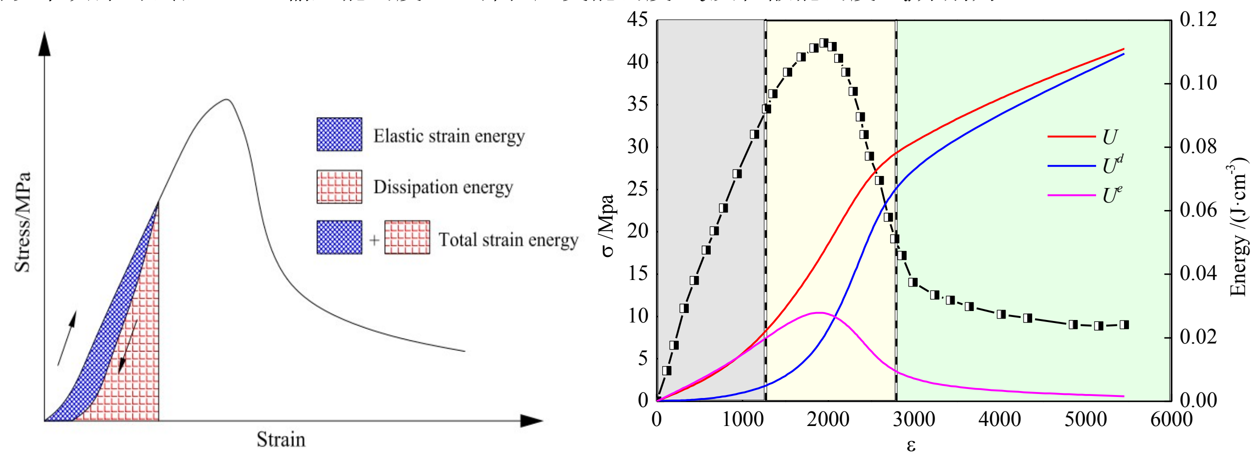


图 23 混凝土体单元应力－应变曲线 图 24 自然侵蚀 0d 下 E-RHA-C 应力-应变及能量演化曲线

（8）

从图 24 中可以看出，混凝土的能量演化特征曲线总体可分为 3 个阶段：(1) 线弹性阶段：该阶段混凝土处于弹性变形阶段，混凝土内仍未有新生裂隙形成，所以耗散能仍较小。总应变能以弹性应变能的形式储存在混凝土内部。(2) 裂隙快速扩展阶段：此阶段混凝土内部逐渐产生新生裂隙，部分总应变能转化为耗散能，弹性应变能的增加速率降低。(3) 裂隙贯通阶段：峰值应力后，混凝土内部的裂隙逐渐贯通，形成宏观贯通裂缝，材料破坏。此时，由于荷载逐渐降低，总应变能增加速度减小。储存在混凝土内部的弹性应变能由于裂隙的贯通以耗散能的形式耗散掉。因此，弹性应变能逐渐减小，耗散能快速增加。

不同侵蚀环境下 E-RHA-C 的能量演化规律如图 25 和图 26 所示，按照前文所述，我们把 E-RHA-C 受硫酸盐侵蚀过程分为两个阶段，以自然侵蚀 120d、干湿循环 90 次为分界点，即力学性能增强第一阶段、力学性能降低阶段。

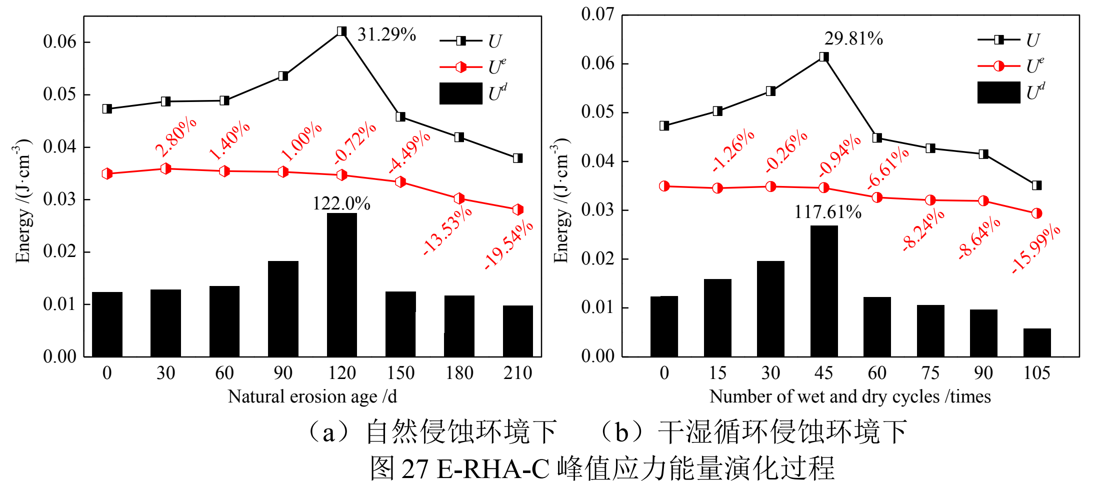
（a）第一阶段　　　　　　　　（b）第二阶段

图 25 自然硫酸盐侵蚀下 E-RHA-C 能量演化曲线

（a）第一阶段　　　　　　　　（b）第二阶段

图 26 干湿硫酸盐循环侵蚀下 E-RHA-C 能量演化曲线

根据图 25 及 26 同时分析两种侵蚀环境下 E-RHA-C 力学性能能量演化过程，可以看到，第一侵蚀阶段两种侵蚀环境下 E-RHA-C 随侵蚀龄期及干湿循环次数的增加，E-RHA-C 总能量及耗散能均逐步提升，而弹性应变能变幅较小。相比较第二侵蚀阶段，随随侵蚀龄期及干湿循环次数的持续增加，E-RHA-C 弹性应变能下降幅度明显，总能量及耗散能也均逐步降低。以 E-RHA-C 峰值应力对应的总能量、耗散能及弹性应变能为例，如图 27 所示。



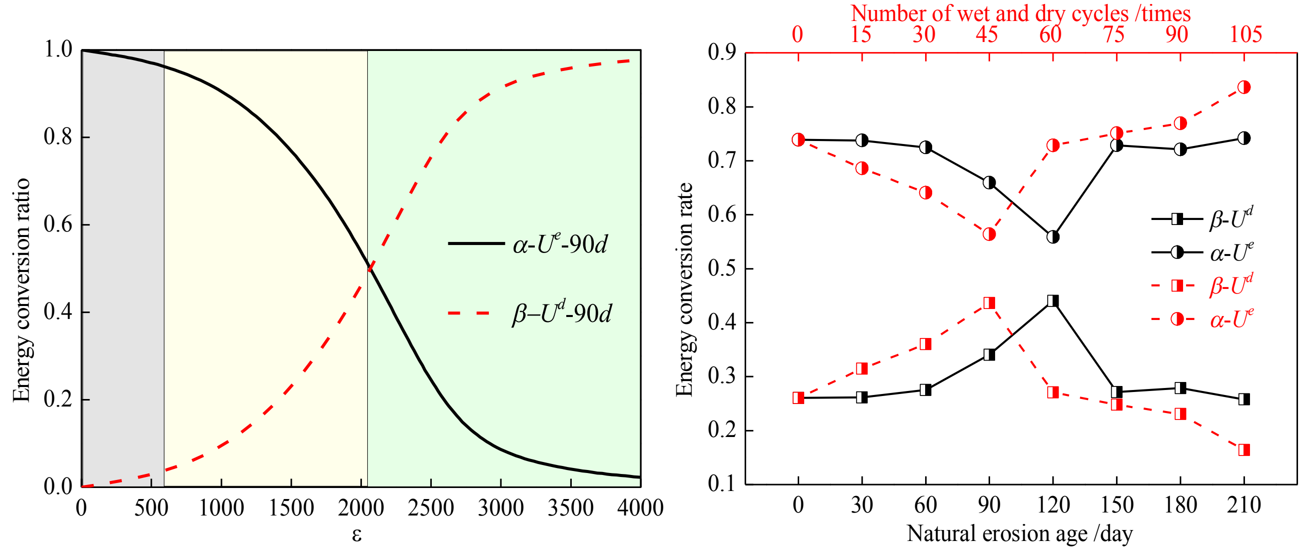
（a）自然侵蚀环境下　　（b）干湿循环侵蚀环境下

图 27 E-RHA-C 峰值应力能量演化过程

图 27 中可以看到，两种侵蚀环境下 E-RHA-C 峰值应力对应的总能量、耗散能分别在侵蚀 120d、干湿循环 45 次时达到峰值，总能量峰值增幅分别为 31.29%、29.81%，耗散能峰值增幅分别为 122%、117.61%。在自然侵蚀 60d 之后，E-RHA-C 总能量及耗散能开始大幅度提升，而在干湿循环侵 0 次

后，E-RHA-C 总能量及耗散能增幅便开始呈线性增加，这也进一步以能量转化角度证明了干湿循环条件下硫酸根的侵蚀速率为大于自然侵蚀。弹性应变能在自然侵蚀第一阶段最大增幅仅为 2.8%，达到峰值应力后快速下降，降幅最大为-19.54%，而在干湿循环侵蚀环境下 E-RHA-C 弹性应变能一直降低，第二阶段开始，降幅明显，最大降幅为-15.99%。

综合三种能量演化过程可以得到，E-RHA-C 在受硫酸盐侵蚀过程中，不管侵蚀环境为自然浸泡还是干湿循环，力学性能增强的第一阶段，三种能量变化表现不一致，主要表现为：试件总应变能、耗散能数值逐步提升、弹性应变能数值变化幅度很低，虽然 E-RHA-C 力学性能在增强，但其弹性应变能的储存极限值没有得到提升。而在侵蚀后期的第二阶段，三种能量变化表现一致，试件总应变能、耗散能及弹性应变能均开始大幅度降低。所以硫酸盐侵蚀 E-RHA-C 前期对试件力学性能的增强主要表现在总应变能、耗散能的提升，试件的塑性变形得到了提高，E-RHA-C 表现出良好的延性。而在第二阶段，E-RHA-C 逐渐体现出峰值应力和延性降低、脆性破坏开始明显。



（a）Energy conversion ratio of 自然侵蚀 90 天 E-RHA-C （b）E-RHA-C 峰值应力对应能量转化率

图 28 E-RHA-C 能量转化率

以 $\alpha=U_e/U$ 代表 E-RHA-C 的弹性应变能转化率，以 $\beta=U_d/U$ 代表 E-RHA-C 的耗散能转化率。E-RHA-C 的能量转化率如图 28（a）所示（以自然侵蚀 90d 为例）。试件受压开始，由于裂隙的闭合摩擦消耗一定的能量，所以 E-RHA-C 的弹性应变能转化率减小，耗散能转化率增加。在裂隙快速扩展阶段，E-RHA-C 界面的错动、摩擦消耗一定的能量，因此混凝土的弹性应变能转化率开始快速降低，耗散能转化率迅速加快。当达到裂隙贯通阶段，由于裂缝趋于贯通，耗散能转化率开始大于弹性应变能转化率显，直至试件完全破坏不再持力。

图 28（b）中可以看出，E-RHA-C 峰值应力对应能量转化率在侵蚀第一阶段，弹性应变能转化率逐渐降低，耗散能转化率逐渐提高，而在第二阶段与之相反，前者转化率开始增加、后者快速降低。主要是由于在第二阶段，硫酸盐侵蚀后的 E-RHA-C 基体密实性逐渐降低，试件承载能力降低，受力过程中裂缝扩展速率大于弹性应变能的转化速率，并且干湿循环下转化速率均大于自然侵蚀环境下的转化速率，再一次证明了干湿循环下 E-RHA-C 内部损伤更为严重。

5.2 基于能量耗散的本构模型

（1） 本构模型的建立

在荷载作用下，E-RHA-C 内的损伤将逐渐萌生并扩展，从而导致 E-RHA-C 内的有效承载面积不断减小。由损伤力学理论可知，E-RHA-C 的名义应力与有效应力满足以下关系[46]，

（9a）

（9b）

（9c）

式中：σ、σ^*分别为 E-RHA-C 的名义应力与有效应力，MPa；F 为作用于 E-RHA-C 的荷载，N、A、A^*分别

为 E-RHA-C 的名义承载面积和有效承载面积，mm ^{2}。对于混凝土材料，通常可用损伤变量表征其内部

损伤的发展程度[47]。损伤变量通常定义为混凝土内的损伤面积与总承载面积(名义承载面积)的比值，即

（10）

式中：D为E-RHA-C的损伤变量，$0 \le D \le 1$；$D=0$代表 E-RHA-C无损伤，$D=1$代表 E-RHA-C已完全破坏。由式(9c)和式(10)可得

（11）

根据应变协调原则，E-RHA-C内损伤部分的应变与未损伤部分的应变一致，且与 E-RHA-C的总应变保持一致。假设 E-RHA-C内未损伤部分仍满足线弹性变形规律，因此式(11)可转化为(12)

（12）

（2）损伤变量的计算

由统计损伤力学可知，混凝土材料可近似为由无数细小微元组成的系统。混凝土的损伤程度可由破坏微元数量占总微元数量的比值表示，另外E-RHA-C的损伤与能量耗散有关。因此，假设E-RHA-C的微元破坏概率与耗散能之间满足Weibull的概率密度关系，即

（13）

式中：p为Weibull概率密度函数；m、n分别为Weibull分布的尺度参数和形状参数。随能量耗散的增加，E-RHA-C内破坏微元的数量为

（14）

式中：N为E-RHA-C内已破坏微元的数量；N_t为E-RHA-C内总微元数量。根据统计损伤力学的损伤变量定义可知，E-RHA-C的损伤变量也可由破坏微元数量与总微元数量的比值表示，即

（15）

由式(12)和式(15)可得

（16）

式(16)便是E-RHA-C的基于能量耗散本构模型。对两边取对数得式17

（17）

令，，，可将上式简化为

（18）

、

根据不同侵蚀环境下E-RHA-C抗压强度试验结果，得到（F，X）的线性关系，然后进行回归分析得到参数m、n的值[48,49]。

表5 不同状态下的m和F的值

自然侵蚀/d	0	30	60	90	120	150	180	210
m	0.05358	0.05358	0.05704	0.05896	0.06396	0.04929	0.05077	0.04314
n	1.25865	1.54115	1.3638	1.51099	1.84967	1.25895	1.68636	1.25623
干湿循环/次	0	15	30	45	60	75	90	105
m	0.04349	0.04017	0.05024	0.06333	0.05673	0.04777	0.04660	0.04570
n	1.81921	1.3141	1.60945	2.15078	1.34908	1.62518	1.42714	2.29699

（3） 本构模型的验证

本构模型的计算结果与E-RHA-C的应力-应变曲线试验结果的对比如图29所示。可以看出，本构模型计算结果与 E-RHA-C应力－应变曲线试验结果的一致性较好，仅在残余变形阶段，本构模型计算结果高估了E-RHA-C的延性变形特征。并且峰值应力误差最大仅为1.09%，如图30所示。总体上，基于能量耗散建立的本构模型能够有效表征 E-RHA-C的应力－应变关系。

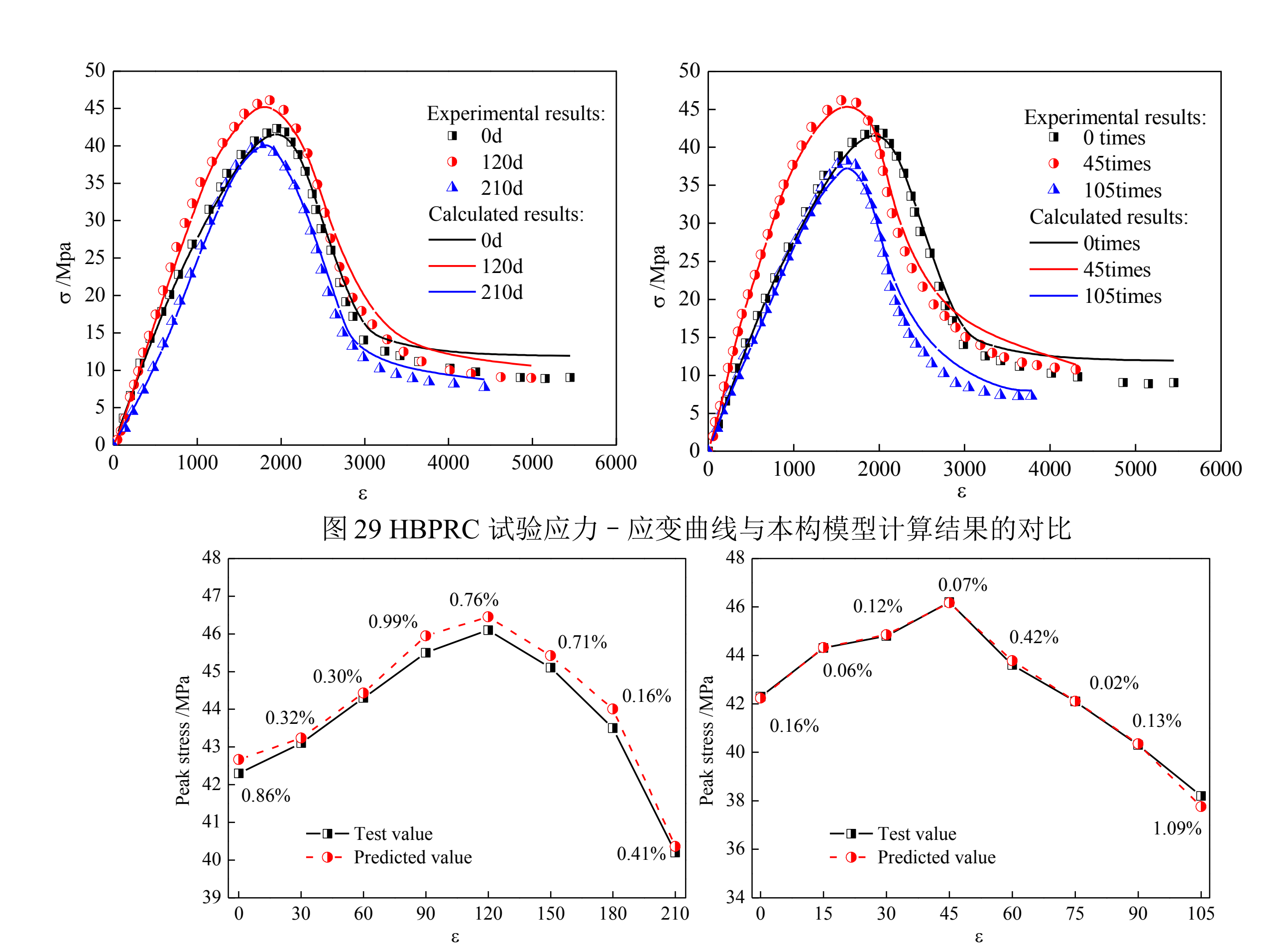


图 29 HBPRC 试验应力－应变曲线与本构模型计算结果的对比

图 30 峰值应力试验值与本构模型计算结果的对比

6 结论：

测试了稻壳灰取代凝胶材料质量的 0%-15%掺量下电厂稻壳灰（Electric Power Plant-Rice Husk Ash,简称 E-RHA）混凝土（E-RHA-C）力学性能，并将最佳掺量下的 E-RHA-C 经历 210d Na_2SO_4 侵蚀及 105 次干湿 Na_2SO_4 溶液循环耐久性能试验，利用能量转化方法对 E-RHA-C 耐久性进行损伤评价，并得到相应的本构模型，主要结论如下：

（1） 在混凝土中掺入适量稻壳灰矿物掺合料，能够有效提高材料抗压、抗拉强度，相较于普通混凝土，稻壳灰取代胶凝材料质量的 6%、9%时，E-RHA-C/7d 和 28d 抗压强度增幅最大，提高幅度分别为 7.55%、30.58%。7d 和 28d 劈裂抗压最大提高幅度分别为 11.%、31.43%。随稻壳灰掺量的增加，E-RHA-C 力学性能呈现出先增后减的变化趋势，但随掺量的增加，混凝土力学性能增加过程的稳定性越差。

（2）随自然硫酸盐侵蚀周期及干湿循环次数的增加，两类混凝土抗压、劈裂抗拉强度以及动弹性模量均经历先提高后显著下降的两阶段变化，第一阶段，硫酸盐侵入与水化产物反应生成钙矾石和石膏，造成混凝土内部孔隙率降低、密实度提高，引起抗压、劈裂抗拉和动弹性模量增长；第二阶段，反应生成钙矾石、石膏及积累，引起结构膨胀性破坏，孔隙率提高、力学性能急剧下降、动弹性模量降低。

（3）第一阶段，OC 的峰值应力出现时间要早于 E-RHA-C 的峰值应力出现时间 30d、干湿循环提前 15 次，其增长速率大于 E-RHA-C 的增长速率，而第二阶段，OC 应力降低幅度显著高于 E-RHA-C。结合 SEM 电镜分析，OC 中紧密纤维集合状的石膏晶体数量较多，对混凝土孔隙的填充作用以及结果的稳定性贡献有限，容易达到应力增长 “阀值”。而 E-RHA-C 侵蚀过程中产生更多的水化产物延缓了硫酸根离子进入混凝土内部的速率，E-RHA-C 中骨料周围的界面区破坏程度远小于普通混凝土，体现出较好的耐侵蚀性。

（4）自然硫酸盐及干湿硫酸盐循环侵蚀环境下，第一阶段，E-RHA-C 总能量及耗散能均逐步提升，而弹性应变能变幅较小。相比较第二侵蚀阶段， E-RHA-C 弹性应变能下降幅度明显，总能量及耗散能也均逐步降低。从能量转化角度看，硫酸盐侵蚀 E-RHA-C 前期对试件力学性能的增强主要表现在总应变能、耗散能的提升，试件的塑性变形得到了提高，E-RHA-C 表现出良好的延性。而在第二阶段，E-RHA-C 逐渐体现出峰值应力和延性降低、脆性破坏开始明显。同时，干湿循环下 E-RHA-C 峰值应力对应能量转化

速率均大于自然侵蚀环境下的转化速率，干湿循环下 E-RHA-C 内部损伤更为严重。

（5）采用统计损伤理论建立了 E-RHA-C 的耐久性损伤本构模型，计算模型结果与 E-RHA-C 应力－应变曲线试验结果的一致性较好，能够有效表征 E-RHA-C 的应力－应变关系，并且峰值应力误差最大仅为 1.09%。

参考文献

[1] R.K. Sandhu, R. Siddique, Influence of rice husk ash (RHA) on the properties of self-compacting concrete: A review, Constr. Build. Mater. 153 (2017) 751–764.

[2] B.S. Thomas, Green concrete partially comprised of rice husk ash as a supplementary cementitious material-A comprehensive review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Renewable & Sustainable Energy Reviews 82 (2018) 3913–3923.

[3] R. Khan, A. Jabbar, I. Ahmad, W. Khan, A.N. Khan, J. Mirza, Reduction in environmental problems using rice-husk ash in concrete, Constr. Build. Mater. 30 (2012) 360–365.

[4] H.K. Venkatanarayanan, P.R. Rangaraju, Effect of grinding of low-carbon rice husk ash on the microstructure and performance properties of blended cement concrete, Cem. Concr. Compos 55 (2015) 348–363.

[5] J. Shi, J. Tan, B. Liu, J. Chen, J. Dai, Z. He, Experimental study on full-volume slag alkali-activated mortars: Air-cooled blast furnace slag versus machine-made sand as fine aggregates, J. Hazard. Mater. 403 (2021) 123983.

[6] Rice Market Monitor, 2016, Issue no 1. Annual report, Volume X1X, April 2016.

[7] L. Hu, Z. He, S. Zhang, Sustainable use of rice husk ash in cement-based materials: Environmental evaluation and performance improvement, J. Cleaner. Prod. 264 (2020) 121744.

[8] S. Yaseri, V.M. Verki, M. Mandikhani, Utilization of high volume cement kiln dust and rice husk ash in the production of sustainable geopolymer, J. Cleaner. Prod. 230 (1) (2019) 592–602.

[9] W.u. Chen Pei, B.R. Ao, Experimental study on pretreated rice husk combustion in bench-scale fluidized bed for the production, Harbin Institute of Technology 51 (03) (2019) 46–54.

[10] M.H. Rashid, M.K.A. Molla, T.U. Ahmed, Durability of mortar in presence of rice husk ash, World Academy of Science Engineering and Technology (WASET). 43 (2010) 736–739.

[11] P. K. Metha, P. J. M. Monteiro, Concrete: Microstructure, Properties and Materials, New York: the 3rd edtion, McGraw-Hill Companies, 2006.

[12] V. T. Nguyen, G. YE, K. V. Breugel, O. Copuroglu, Hydration and microstructure of ultra high performance concrete incorporating rice husk ash, Cem. Concr. Res. 41 (11) (2011) 1104-1111.

[13] G.R.D. Sensale, I.R. Viacava, A study on blended Portland cements containing residual rice husk ash and limestone filler, Constr. Build. Mater. 166 (3) (2018) 873–888.

[14] M.R. Shatat, Hydration behavior and mechanical properties of blended cement containing various amounts of rice husk ash in presence of metakaolin, Arabian J. Chem. 9 (11) (2016) 1869–1874.

[15] J.Y. Ding, Study on preperation and mechanism analysis of ecological UHPFRCC incorprated with rice husk ash (in Chinese, dissertation), Southeast University, Nanjing, 2015.

[16] S.-H. Kang, S.-G. Hong, J. Moon, The use of rice husk ash as reactive filler in ultra-high performance concrete, Cem. Concr. Res. 115 (2019) 389–400.

[17] E. Mohseni et al., Evaluation of mechanical and durability properties of fiber-reinforced lightweight geopolymer composites based on rice husk ash and nano-alumina, Constr. Build. Mater. 209 (2019) 532–540.

[18] K. Boontawee et al., Effect of Rice Husk Ash Silica as Cement Replacement for Making Construction Mortar, Key Eng. Mater. 775 (2018) 624–629.

[19] H. Huang et al., Influence of rice husk ash on strength and permeability of ultra-high performance concrete, Constr. Build. Mater. 149 (2017) 621–628.

[20] B.M. Miyandehi et al., Performance and properties of mortar mixed with nano-CuO and rice husk ash, Cem. Concr. Compos. 74 (2016) 225–235.

[21] Li Hongtao, Li Bingxi, Xu Youning, Effect of Calcination Method on Morphological Characteristics and Composition of Rice Husk Ash [J], Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery 044 (004) (2013) 131–136.

[22] Divya Chopra, Rafat Siddique, Kunal. Srength permeabilityand microstructure ofself-coMPacting concret e containing rice husk asl[J]. Biosysems Enineering 2015,130(2):72-80.

[23] R.S. Bie, X. F. Song, Q. Q. Liu, et al. Studies on effects ofburning conditions and rice husk ash (RHA) blending amount on the mechanical behavior of cement, Cem. Concr. Compos. 2015,55(1):162-168.

[24] Gemna Rodriguez de Sensale. Srengh development of concrete with rice-husk ash, Cem. Concr. Compos. (2006),158-160.

[25] A. S. Faried, S. A. Mostafa, B. A. Tayeh, T. A. Tawfik. The effect of using nano rice husk ash of different burning degrees on ultra-high-performance concrete properties, Constr. Build. Mater, (2021)290, 123279. doi:

10.1016/j.conbuildmat.2021.12327
[26] J. Geng, D. Easterbrook, L.-Y. Li, L.-W. Mo, The stability of bound chlorides in cement paste with sulfate attack, Cem. Concr. Res. 68 (2015) 211–222.
[27] N. Cefis, C. Comi, Chemo-mechanical modelling of the external sulfate attack in concrete, Cem. Concr. Res. 93 (2017) 57–70.
[28] W. Wongprachum, M. Sappakittipakorn, P. Sukontasukkul, P. Chindaprasirt, N. Banthia, Resistance to sulfate attack and underwater abrasions of fiber reinforced cement mortar, Constr. Build. Mater. 189 (2018) 686–694.
[29] C.L. Zhang, W.K. Chen, S. Mu, Numerical investigation of external sulfate attack and its effect on chloride binding and diffusion in concrete, Constr. Build. Mater. 285 (2021), https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122806.
[30] J. Haufe, A. Vollpracht, Tensile strength of concrete exposed to sulfate attack, Cem. Concr. Res. 116 (2019) 81–88.
[31] A. Neville, The confused world of sulfate attack on concrete, Cem. Concr. Res. 34 (8) (2004) 1275–1296.
[32] G. Zhao, J. Li, W. Shao, Effect of mixed chlorides on the degradation and sulfate diffusion of cast-in-situ concrete due to sulfate attack, Constr. Build. Mater. 181 (2018) 49–58.
[33] H. Zhang, T. Ji, H. Liu, Performance evolution of recycled aggregate concrete (RAC) exposed to external sulfate attacks under full-soaking and dry-wet cycling conditions, Construction & Building Materials. 248 (2020) 118675, https://doi. org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118675.
[34] M.L. Nehdi, A.R. Suleiman, A.M. Soliman, Investigation of concrete exposed to dual sulfate attack, Cement & Concrete Research. 64 (2014) 42–53.
[35] Chinese Nationsal Standard, Standard for Test Method of Mechanical Properties on Ordinary Concrete, GB 50081-2002. Beijing, China, 2002.
[36] Chinese Nationsal Standard, Standard for Test Method of Long-term Performance and Durability of Ordinary concrete, GB 50082-2012. Beijing, China, 2012
[37] X. Jiang, S. Mu, Z.Q. Yang, J.H. Tang, T. Li, Effect of temperature on durability of cement-based material to physical sulfate attack, Constr. Build. Mater. 266 (2021) 120936.
[38] P. Liu, Y. Chen, W. Wang, Z. Yu, Effect of physical and chemical sulfate attack on performance degradation of concrete under different conditions, Chem. Phys. Lett. 745 (2020) 137254.
[39]M.B. Ahsan, Z. Hossain, Supplemental use of rice husk ash (RHA) as a cementitious material in concrete industry, Constr. Build. Mater. 178 (2018) 1–9.
[40]S.A. Zareei, F. Ameri, F. Dorostkar, M. Ahmadi, Rice husk ash as a partial replacement of cement in high strength concrete containing micro silica: Evaluating durability and mechanical properties, Cas. Stud. Constr. Mater. 7 (2017) 73–81.
[41]V. Kannan, Strength and durability performance of self compacting concrete containing self-combusted rice husk ash and metakaolin, Constr. Build.Mater. 160 (30) (2018) 169–179.
[42]K. Ganesan, K. Rajagopal, K. Tlangavel, Rice husk ash blended cement: Assessment of optimal level of replacement for strength and permeability properties of concrete, Constr. Build. Mater. 22 (2008) 1675–1683.
[43]G.R. Sensale, Effect of rice-husk ash on durability of cementitious materials, Cem. Concr. Compos. 32 (9) (2010) 718–725.
[44]P. Rattanachu, P. Toolkasikorn, W. Tangchirapat, P. Chindaprasirt, C. Jaturapitakkul, Performance of recycled aggregate concrete with rice husk ash as cement binder, Cem. Concr. Compos. 108 (2020) 1–8.
[45] Y.P. Cheng, Y. Nakata, M.D. Bolton, Micro and macro-mechanical behavior of DEM crushable materials, Géotechnique 58 (58) (2008) 471–480.
[46] D.L. Nguyen, D.J. Kim, G.S. Ryu, K.T. Koh, Size effect on flexural behavior of ultra-high-performance hybrid fiber-reinforced concrete, Composites: Part B 45 (2013) 1104–1116.
[47] W. Weibull, A statistical distribution function of wide applicability, J. Appl.Mech. 18 (1951) 293–297.
[48] D.J. Kim, S.H. Kang, T.H. An, Mechanical characterization of high-performance steel-fiber reinforced cement composites with self-healing effect, Materials (Basel) 7 (1) (2014) 508–526.
[49] D.D.L. Chung, Electrically conductive cement-based materials, Adv. Cem. Res.16 (4) (2004) 167–176.